PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6 :
B32B 18/00, C04B 35/117, 35/488

A1

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 96/30207

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 3. Oktober 1996 (03.10.96)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP96/01401

(22) Internationales Anmeldedatum: 29. März 1996 (29.03.96)

(30) Prioritätsdaten:
195 12 146.5 31. März 1995 (31.03.95) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten ausser US)*: INSTITUT FÜR NEUE MATERIALIEN GEMEINNÜTZIGE GMBH [DE/DE]; Universität des Saarlandes, Im Stadtwald, Gebäude 43, D-66123 Saarbrücken (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: RAVAGNI, Alberto [IT/DE]; Beim Weisenstein 6, D-66125 Saarbrücken (DE). NASS, Rüdiger [DE/DE]; Weiherstrasse 7, D-66292 Riegelsberg (DE). SCHMIDT, Helmut [DE/DE]; Im Königsfeld 29, D-66130 Saarbrücken (DE). WALTER, Bernhard [DE/DE]; Lottenhammerstrasse 62, D-66386 St.-Ingbert (DE).

(74) Anwalt: BARZ, Peter; Kaiserplatz 2, D-80803 München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: BR, JP, KR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht
Mit internationalem Recherchenbericht.
Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING SHRINKAGE-MATCHED CERAMIC COMPOSITE MATERIALS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON SCHWINDUNGSANGEPASSTEN KERAMIK-VERBUNDWERKSTOFFEN

(57) Abstract

Disclosed is a process for producing composite materials containing at least one shrinkage-matched ceramic material. The process is characterised by the fact that the starting material for the ceramic material(s) whose shrinkage characteristics during sintering are to be matched to the other component(s) is such that the ceramic-forming component consists essentially of the following: (a) at least one ceramic powder (i) whose particles are up to 500 nm in size; (b) at least one ceramic powder (i) as defined under (a) mixed with at least one powder (ii) of at least one sinter-inhibiting substance whose particle size is equal to or smaller than that of the powder (i); or (c) at least one ceramic powder (i) as defined under (a) mixed with at least one ceramic powder (iii) whose particle size is greater than that of the powder (i) and up to 500 μm.

(57) Zusammenfassung

Beschrieben wird ein Verfahren zur Herstellung von Verbundwerkstoffen, die mindestens eine schwindungsangepaßte keramische Werkstoff-Komponente umfassen, das dadurch gekennzeichnet ist, daß das Ausgangsmaterial für die keramische(n) Werkstoff-Komponente(n), deren Schwindungsverhalten beim Sintern an die restliche(n) Werkstoff-Komponente(n) angepaßt werden soll, so ausgewählt wird, daß der Keramik-bildende Bestandteil desselben im wesentlichen besteht aus: (a) mindestens einem keramischen Pulver (i) mit Teilchen einer Größe von bis zu 500 nm; (b) mindestens einem keramischen Pulver (i) wie in (a) definiert in Mischung mit mindestens einem Pulver (ii) aus mindestens einer sinterinhibierenden Substanz mit einer Teilchengröße gleich oder kleiner derjenigen des Pulvers (i); oder (c) mindestens einem keramischen Pulver (i) wie in (a) definiert in Mischung mit mindestens einem keramischen Pulver (iii) mit einer Teilchengröße oberhalb derjenigen des eingesetzten Pulvers (i) und bis zu 500 μm.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LK	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauretanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

Released from Diazo 09/04/1998 14:13:07 Page -3-

VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON SCHWINDUNGSANGEPAßTEN KERAMIK-VERBUNDWERKSTOFFEN

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von schwindungsangepaßten Verbundwerkstoffen, die mindestens eine keramische Werkstoff-Komponente umfassen, und die durch dieses Verfahren erhältlichen Verbundwerkstoffe.

Bei der Herstellung von werkstoffbasierten Bauteilen und Komponenten besteht häufig die Aufgabe, verschiedene Materialien (z.B. Keramik und Metall oder Keramik I und Keramik II) miteinander zu einer Einheit zu kombinieren. Werden derartige Werkstoffverbunde über pulvermetallurgische Verfahren hergestellt, wird häufig zusätzlich gefordert, ungleiche Materialpaarungen zunächst im ungebrannten Zustand zu realisieren, um sie dann in einen gemeinsamen Sinterzyklus (Co-firing) zu dem eigentlichen Produkt zu sintern.

Bei der Herstellung ungleicher Materialpaarungen über Sinterprozesse tritt aber das grundsätzliche Problem auf, daß jede Komponente über spezifische werkstoffphysikalische Eigenschaften, wie z.B. E-Modul, thermischer Ausdehnungskoeffizient und Stofftransporteigenschaften (Sinteraktivität) verfügt. Die Unterschiede in der Sinteraktivität führen während des Sinterprozesses zu unterschiedlichen Schwindungen, so daß es bereits während der Verdichtungsphase zu Verzugserscheinungen bzw. zur vollständigen Zerstörung der Komponente kommen kann. Weiter weisen intakte Bauteile häufig sehr hohe Eigenspannungen auf, die zum einen auf die unterschiedlichen Sinterschwindungen und zum anderen auf die Unterschiede in den thermischen Ausdehnungskoeffizienten der beteiligten Materialien zurückzuführen sind. Es hat daher nicht an Versuchen gefehlt, die Probleme der unterschiedlichen Sinterschwindungen und thermischen Ausdehnungskoeffizienten durch werkstofftechnische Maßnahmen in den Griff zu bekommen. Zu den verbreitetsten Techniken gehört die Anwendung von niedrigsinternden Glasphasen, über die in Verbindung mit entsprechenden

Ausgangspulvern Sintertemperatur und Sinterschwindung angepaßt werden. Für viele Anwendungen können Glasphasen jedoch nicht eingesetzt werden, da sie die werkstoffphysikalischen Eigenschaften einer oder mehrerer Komponenten ungünstig beeinflussen bzw. die benötigten Eigenschaften im System gar nicht erst erreicht werden. In diesen Fällen versucht man, die unterschiedlichen Materialpaarungen über die Korngrößenabhängigkeit der Sinteraktivität von Pulvern zu realisieren. Diese Methode der Sinterschwindungsanpassung ist zwar für viele Materialkombinationen anwendbar, ist aber mit erheblichem technischen und finanziellen Aufwand verbunden. In aufwendigen Verfahren müssen die Korngrößenverteilungen der Komponenten aufeinander abgestimmt werden, bzw. es müssen zunächst Pulver in entsprechender Feinheit hergestellt werden. Allen Techniken ist gemeinsam, daß neben ausgewählten Rohstoffen auch noch organische Additive benötigt werden. Die Aufgabe dieser Additive besteht zum einen darin, die Pulver homogen und deagglomeriert in einem Dispergiermedium zu verteilen. Zum anderen aber übernehmen sie die Funktion von Prozeßhilfsmitteln, über die die rheologischen Eigenschaften bzw. die Verarbeitbarkeit der keramischen Massen den Erfordernissen des jeweiligen Formgebungsverfahrens angepaßt werden. Je nach Formgebungsverfahren kann der Organikanteil dabei bis zu 50 Vol.-% betragen, der vor dem Sintern z.T. durch aufwendige und langwierige Verfahren entfernt werden muß. Besonders schwierig wird dieser Schritt, wenn verschiedene Materialien wie z.B. Keramik/Metall zu einem Teil zusammengefügt sind, da das Austreiben der organischen Prozeßhilfsmittel dann noch zusätzlich unter inerten Bedingungen erfolgen muß. Um diese Schwierigkeiten und Einschränkungen zu überwinden, wäre es außerordentlich erstrebenswert, Techniken, Verfahren oder Materialien zu entwickeln, die eine sehr weitgehende Anpassung der Sinterschwindungen bei Verwendung von ungleichen Materialien zulassen und gleichzeitig ohne Zusatz organischer Prozeßhilfsmittel bzw. stark reduzierten Gehalten derselben auskommen. Im Idealfall sollte die Aufgabe der organischen Prozeßhilfsmittel von anorganischen Materia-

lien übernommen werden, die sich beim Sintern in den keramischen Werkstoff umwandeln.

Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand somit in der Bereitstellung eines Verfahrens zur Herstellung von Verbundwerkstoffen, die mindestens eine keramische Werkstoff-Komponente umfassen, mit dem sich das Schwindungsverhalten dieser mindestens einen keramischen Werkstoff-Komponente beim Sintern demjenigen der übrigen keramischen und/oder nichtkeramischen Werkstoff-Komponenten anpassen läßt.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß die obige Aufgabe durch Verwendung nanoskaliger keramischer Pulver als Ausgangsmaterial (bzw. Bestandteil davon) für die keramische(n) Werkstoff-Komponente(n), deren Schwindungsverhalten beim Sintern an die andere(n) Werkstoff-Komponente(n) angepaßt werden soll, gelöst wird. Durch dieses Verfahren ergeben sich gänzlich neue Möglichkeiten bei der Gestaltung von Materialpaarungen und gegebenenfalls einer Verdichtung über einen gemeinsamen Sinterzyklus.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit ein Verfahren zur Herstellung von Verbundwerkstoffen, die mindestens eine schwindungsangepaßte keramische Werkstoff-Komponente umfassen, das dadurch gekennzeichnet ist, daß das Ausgangsmaterial für die keramische(n) Werkstoff-Komponente(n), deren Schwindungsverhalten beim Sintern an die restliche(n) Werkstoff-Komponente(n) angepaßt werden soll, so ausgewählt wird, daß der Keramik-bildende Bestandteil desselben im wesentlichen besteht aus:

(a) mindestens einem keramischen Pulver (i) mit Teilchen einer Größe von bis zu 500 nm;
(b) mindestens einem keramischen Pulver (i) wie in (a) definiert in Mischung mit mindestens einem Pulver (ii) aus mindestens einer sinterinhibierenden Substanz mit

einer Teilchengröße gleich oder kleiner derjenigen des Pulvers (i); oder

(c) mindestens einem keramischen Pulver (i) wie in (a) definiert in Mischung mit mindestens einem keramischen Pulver (iii) mit einer Teilchengröße oberhalb derjenigen des eingesetzten Pulvers (i) und bis zu 500 µm.

Das keramische Pulver (i) weist vorzugsweise Teilchen mit einer Größe von bis zu 300 nm und insbesondere bis zu 200 nm auf. Obwohl es keine kritische Untergrenze für die Teilchengröße gibt, liegt diese aus Gründen der Herstellbarkeit meistens bei etwa 1 nm. Außerdem kann das keramische Pulver (i) - wie im übrigen auch die anderen eingesetzten keramischen Pulver - vorbehandelt eingesetzt werden; diese Vorbehandlung kann insbesondere eine Oberflächenmodifizierung der Pulver-Teilchen mit kurzkettigen (vorzugsweise bifunktionellen) organischen oder metallorganischen Verbindungen, wie sie z.B. in der DE-A-4212633 beschrieben ist, einschließen. Zweck dieser Vorbehandlung kann es z.B. sein, die Rheologie des Versatzes und/oder (insbesondere bei nanoskaligen Pulvern) den Feststoffgehalt einzustellen.

Die Teilchen der in der vorliegenden Erfindung eingesetzten keramischen Pulver können verschiedene Gestalten aufweisen, zum Beispiel sphärisch, plättchenförmig, faserförmig usw. Die Teilchengröße, wie sie hierin verwendet wird, bezieht sich jeweils auf die längste Abmessung dieser Teilchen, die zum Beispiel im Falle von kugelförmigen Teilchen dem Durchmesser entspricht. Außerdem können aus diesen Pulvern z.B. zunächst Agglomerate hergestellt werden, die man dann thermisch nachbehandelt, um die Sinteraktivität einzustellen.

Die in der vorliegenden Erfindung eingesetzten keramischen Werkstoffe sind vorzugsweise von Metall(misch)oxiden und Carbiden, Nitriden, Boriden, Siliciden und Carbonitriden von Metallen und Nichtmetallen abgeleitet. Beispiele hierfür sind zum Beispiel (gegebenenfalls hydratisiertes) Al_2O_3, teil- und

vollstabilisiertes ZrO_2, Mullit, Cordierit, Perowskite, Spinelle, z.B. $BaTiO_3$, PZT, PLZT usw., sowie SiC, Si_3N_4, B_4C, BN, $MoSi_2$, TiB_2, TiN, TiC und Ti(C,N). Selbstverständlich können auch Mischungen von Oxiden bzw. Nichtoxiden und Mischungen aus Oxiden und Nichtoxiden eingesetzt werden. Besonders bevorzugte keramische Ausgangsmaterialien sind (α- bzw. γ-)Al_2O_3 und ZrO_2 (in unstabilisierter, teil- oder vollstabilisierter Form).

Die obige Alternative (b) des erfindungsgemäßen Verfahrens ist insbesondere dann von Interesse, wenn Verbunde aus einem relativ sinterträgen (keramischen) Pulver und einem Pulver (i) hergestellt werden sollen (z.B. bei der Herstellung von Filtern). In diesem Fall muß das Schwindungsverhalten des (sher sinteraktiven) Pulvers (i) demjenigen des gröberen Pulvers angepaßt werden. Dazu werden sinterinhibierende Sekundärphasen in Form des Pulvers (ii) eingesetzt. Um welche Materialien es sich beim Pulver (ii) konkret handelt, hängt von der Natur des Pulvers (i) ab. Für α-Al_2O_3 als Pulver (i) können zum Beispiel SiC, Mullit oder ZrO_2 als Pulver (ii) eingesetzt werden. Auf diese Weise gelingt es zum Beispiel, über einen gemeinsamen Sinterzyklus ein poröses Al_2O_3-Substrat, d.h. grobes Al_2O_3 mit sehr geringer Sinteraktivität, mit einer dünnen Al_2O_3/SiC-Schicht zu versintern und in der Al_2O_3/SiC-Schicht definierte Poren, deren Größe von der Größe der Teilchen im Pulver (i) abhängen, einzustellen. Dies ist mit bekannten Techniken nicht möglich.

Das Pulver (ii) muß so beschaffen sein, daß seine Teilchengröße kleiner oder gleich derjenigen des damit in Kombination eingesetzten Pulvers (i) ist. Weiter ist das Pulver (ii) vorzugsweise ein keramisches Pulver. Das Gewichtsverhältnis von Pulver (i) zu Pulver (ii) (und im Fall der Alternative (c) zu Pulver (iii)) ist nicht kritisch und hängt von den Gegebenheiten des Einzelfalles ab.

Das erfindungsgemäß eingesetzte Pulver (iii) kann z.B. ein kommerziell erhältliches Sinterpulver oder davon abgeleitetes Agglomerat (Granulat) sein. Es kann sich dabei aber auch um ein von einem Pulver (i) abgeleitetes Agglomerat handeln.

Die eine oder gegebenenfalls mehreren restliche(n) Werkstoff-Komponente(n) des erfindungsgemäß herzustellenden Verbundwerkstoffes kann (können) aus verschiedenen Materialien ausgewählt werden, die sich in Kombination mit einem keramischen Material zu einem brauchbaren Verbundwerkstoff verarbeiten lassen und einem Sintervorgang standhalten können. Erfindungsgemäß bevorzugte weitere Werkstoff-Komponenten werden aus keramischen und/oder metallischen Materialien und/oder aus Glas ausgewählt. Besonders bevorzugt besteht mindestens eine weitere Werkstoff-Komponente aus keramischem Material, bevorzugt einem Material, dessen Ausgangskomponenten aus dem obigen keramischen Pulver (iii), z.B. einem keramischen Pulver (iv), in dem Primärteilchen einer Größe von bis zu 500 nm, vorzugsweise bis zu 300 nm, in Form von Agglomeraten vorliegen, ausgewählt sind. Im übrigen ist es selbstverständlich auch möglich, daß der erfindungsgemäß herzustellende Verbundwerkstoff mehrere von den Alternativen (a), (b) und (c) abgeleitete Werkstoff-Komponenten umfaßt.

Erfindungsgemäß besonders bevorzugt ist es, wenn die chemische Zuammensetzung aller zur Herstellung eines Verbundmaterials eingesetzten Pulver (i), (iii) und (iv) identisch ist.

Die obigen keramischen Pulver (iv) mit agglomerierten Primärteilchen können aus den entsprechenden Pulvern (i) durch herkömmliche Verfahren hergestellt werden. Konkrete Beispiele für derartige Herstellungsverfahren werden unten in den Beispielen angegeben.

Die Herstellung der erfindungsgemäß erhältlichen Verbundwerkstoffe mit mindestens einer schwindungsangepaßten keramischen Werkstoff-Komponente kann mit Hilfe eines beliebigen Ver-

Fahrens, das für die Herstellung eines ins Auge gefaßten konkreten Verbundwerkstoffes geeignet ist, durchgeführt werden. Beispiele hierfür sind Pressen, Elektrophorese, Gel-Casting, Walzen, Schlickergießen, Spritzgießen, Foliengießen, Druckschlickerguß und Laminieren. Derartige Verfahren sind dem Fachmann wohlbekannt. Auch die Verarbeitung des keramischen Ausgangsmaterials zur fertigen Keramik erfolgt auf übliche Art und Weise. Beispiele hierfür werden ebenfalls in den Ausführungsbeispielen angegeben.

Mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens sind z.B. (mehrlagige) Gradientenwerkstoffe zugänglich, in denen ein poröser Träger mit einer dichten Schicht versehen ist oder ein grobporöser Träger mit einer feinporösen Schicht versehen ist, wobei die Porengröße und Porosität auch über den Sinterprozeß eingestellt werden kann. Selbstverständlich können auch Mehrlagenstrukturen, in denen jede Schicht dicht ist, erfindungsgemäß hergestellt werden. Dasselbe gilt für Mehrlagenstrukturen, bei denen z.B. poröse und dichte Schichten alternierend vorliegen, wobei die Schichten aus identischen oder unterschiedlichen Materialien bestehen können. Erfindungsgemäß kann man z.B. Verbunde (aus ausschließlich keramischem Material) im grünen Zustand in einem gemeinsamen Sinterzyklus versintern oder grüne und gesinterte Teile über eine Sintertechnik verbinden.

Erfindungsgemäß besonders bevorzugte Verbundwerkstoffe sind aus keramischen Folien aufgebaute mehrschichtige (z.B. zweischichtige) Strukturen, insbesondere Filter bzw. Filterkomponenten. Eine andere bevorzugte Ausführungsform stellen Verbunde aus keramischen Folien und Metallen dar.

Das erfindungsgemäße Verfahren weist verschiedene Vorteile auf. Insbesondere können gemäß Alternative (a) im Vergleich zu Verfahren, die Pulver mit deutlich größeren Teilchengrößen einsetzen, deutlich höhere Sinteraktivitäten (d.h. deutlich niedrigere Sintertemperaturen) erzielt werden. Gleichzeitig

sind auch völlig neue Materialkombinationen möglich, z.B. im Bereich Keramik/Metall, die über einen gemeinsamen Sinterzyklus verdichtet werden können. Ein weiterer wichtiger Aspekt ist, daß sich beim sequentiellen Aufbau von zum Beispiel Mehrlagenstrukturen Vorteile ergeben. So können auf gesinterten Unterlagen neue Materialkombinationen und Konstruktionsdesigns verwirklicht werden. Ebenso ist die Versiegelung bzw. der Ausgleich von Oberflächenfehlern durch dünne Schichten aus Keramik möglich.

Auf die Vorteile der Alternative (b) wurde bereits oben kurz eingegangen.

Gemäß der Alternative (c) kann durch Variation der Massenanteile von Pulver (i) und dem Pulver (iii) das Schwindungsverhalten bequem angepaßt werden. Besonders interessant sind die Möglichkeiten, die sich aus der Verwendung eines Pulvers (iii), das durch Agglomeration aus dem Pulver (i) hergestellt wurde (Pulver (iv)), zusammen mit einem reinen Pulver (i) ergeben. Dies sei kurz an einer zweischichtigen Struktur erläutert:

Zunächst wird eine Folie A aus den Pulvern (i) und (iv) hergestellt. Auf diese Folie A wird eine zweite Folie B, die aus dem Pulver (i) hergestellt ist, aufgegossen bzw. laminiert. In einem gemeinsamen Sinterprozeß können die beiden Folien zu einem spannungsfreien Verbund versintert werden. Je nach Zusammensetzung von Folie A und den angewandten Sinterbedingungen können dabei dichte Werkstoffe, Werkstoffe mit dichter Schicht (Folie B) und porösem Träger (Folie A) oder poröser Schicht (Folie B) und porösem Träger (Folie A) erhalten werden. Dies ist mit bekannten Techniken nicht möglich.

Die vorliegende Erfindung wird im folgenden anhand von nicht beschränkenden Beispielen erläutert.

Beispiel 1

In diesem Beispiel werden zwei Folien, A und B, hergestellt, aufeinander laminiert und gemeinsam gesintert. Folie A besteht aus agglomeriertem Zirkonoxid-Pulver (i) (d.h. Pulver (iv)); Folie B besteht aus dispergiertem Pulver (i) derselben Art. Die Verwendung einer einzigen Pulverart gewährleistet gleiches Schwindungsverhalten der zwei Folien. Weiterhin bestehen keine Unterschiede im thermischen Ausdehnungskoeffizienten.

Herstellung der Folie A:

200 g kubisches ZrO_2 (Teilchengröße 10 nm, 9 Mol-% Y_2O_3) werden in 800 g Wasser dispergiert. Vorhandene Agglomerate werden durch Ultraschall-Behandlung zerstört. Daraufhin wird die Suspension zur Herstellung eines Grünkörpers in Gipsformen gegossen.

Nach der Trocknung wird der resultierende Grünkörper bei 800°C 30 Minuten lang calciniert. Das calcinierte Material wird in einer Kugelmühle zerkleinert und durch Sieben werden Fraktionen mit unterschiedlichen Teilchendurchmessern im Bereich von 10 - 500 µm abgetrennt.

Alternativ wird das agglomerierte Pulver wie folgt hergestellt:

200 g kubisches ZrO_2 (siehe oben) werden in 800 ml einer wäßrigen Lösung, die 20 g PVA (Polyvinylalkohol, Mowiol^R 26-88 der Firma Hoechst) enthält, dispergiert. Vorhandene Agglomerate werden durch Ultraschall-Behandlung zerstört. Daraufhin werden 0,2 g Glutardialdehyd als Vernetzer zugegeben und der pH-Wert der resultierenden Mischung wird durch Zugabe von HNO_3 auf 2 eingestellt.

Die Suspension wird zur Herstellung eines Grünkörpers in Gipsformen gegossen. Der resultierende Grünkörper wird nach der Trocknung in einer Kugelmühle zerkleinert und durch Sieben werden Fraktionen mit unterschiedlichen Teilchendurchmessern im Bereich von 10 - 500 µm abgetrennt.

100 g des agglomerierten Pulvers werden einer wäßrigen Bindemittel-Lösung (enthaltend 10% PVA Mowiol^{R} 26-88) zugesetzt. Dies führt zu einem keramischen Schlicker mit einem Feststoffgehalt von 40 Gew.-%. Das Pulver/Bindemittel-Verhältnis wird auf 5:1 eingestellt. Nach der Homogenisierung und Entgasung werden mit dem resultierenden Schlicker durch Foliengießen keramische Folien mit einer Dicke von 1 mm hergestellt.

Herstellung der Folie B:

Die Folie B besteht aus dispergierten ZrO_2-Teilchen in einem organischen Bindemittel-System. Zur Herstellung werden zunächst 10 g kubischer ZrO_2 (Teilchengröße 10 nm, 9 Mol-% Y_2O_3) in 90 g Wasser dispergiert. Anschließend werden 85 g des resultierenden Sols mit 15 g einer wäßrigen Bindemittel-Lösung versetzt und 2 Stunden homogenisiert. Bei der Bindemittel-Lösung handelt es sich um eine wäßrige Lösung mit 10 Gew.-% eines kommerziellen Bindemittel-Granulats (PVA Mowiol^{R} 30-92; Hoechst AG) und 2 Gew.-% Polyethylenglycol (Molekulargewicht 200; Firma Merck). Anschließend wird die Sol-Bindemittel-Mischung mit Hilfe des Foliengießverfahrens und anschließender Trocknung zu einer Schicht von 5 µm verarbeitet.

Die dünne Folie B und die Substratfolie A werden anschließend laminiert. Der so erhaltene Grünkörper wird bei 1150°C 2 Stunden lang gesintert. Die lineare Schwindung beider Folien beträgt 40%. Das Resultat ist eine 3 µm dicke dichte ZrO_2-Schicht auf einem 1 mm dicken porösen Träger aus ZrO_2.

Beispiel 2

In diesem Beispiel wird eine Sandwich-Struktur bestehend aus 6 Schichten hergestellt. Die Schichten bestehen alternierend aus den Folien A und B, wie sie in Beispiel 1 beschrieben wurden.

Es werden 3 ungesinterte, grüne Bilayer-Strukturen aus Beispiel 1 zusammenlaminiert. Anschließen erfolgt das Co-firing der Struktur analog Beispiel 1.

Beispiel 3

In diesem Beispiel wird eine Bilayer-Struktur durch Foliengießen einer Folie B über eine Folie A erzeugt. Die Struktur wird über Co-firing gesintert. Folie A wird aus einem feinen Korund-Pulver hergestellt und enthält α-SiC als Sinterinhibitor. Die Folie B besteht aus einer Pulvermischung von groben und feinen Korund-Teilchen.

Herstellung der Folie A:

Zwei Suspensionen mit jeweils 40 Gew.-% Feststoffgehalt werden aus fraktioniertem α-Al_2O_3 (CS400M Martinswerk, Teilchengröße 200 nm)-Pulver (Suspension A) bzw. SiC (ESK, Teilchengröße 200 nm)-Pulver (Suspension B) hergestellt. Der pH der Suspension A wird durch Zugabe von HNO_3 auf 4 eingestellt, während der pH der Suspension B durch Zugabe von TMAH (Tetramethylammoniumhydroxid) auf 9 eingestellt wird.

Die Suspension B wird der Suspension A zugesetzt, bis ein SiC-Gehalt von 15 Gew.-%, bezogen auf Al_2O_3, erreicht ist.

Der gemischten Suspension wird eine Bindemittel-Lösung aus PVA (Mowiol^R 26-88, 20 Gew.-% in Wasser) zugegeben. Das Gewichts-

verhältnis Pulver/Bindemittel beträgt 5/1. Nach der Homogenisierung und Entgasung des Suspension werden durch Foliengießen des Schlickers keramische Folien mit einer Dicke von 100 µm hergestellt.

Herstellung der Folie B:

Der Schlicker für die Folie B besteht aus zwei Teilchensorten. Zunächst wird ein wäßriger Schlicker bestehend aus 20 Gew.-% Korund-Pulver mit einer Teilchengröße von 400 nm (CS400, Martinswerk) und 40 Gew.-% Korund-Pulver mit einer Teilchengröße von 10 µm (Amperit^{R}, HC Starck) angesetzt. Anschließend werden 95 g des Schlickers mit 5 g einer 25 Gew.-%igen wäßrigen PVA-Lösung (Mowiol^{R} 4-86) 2 Stunden lang homogenisiert.

Anschließend wird der Schlicker im Foliengießverfahren über die obige Folie A gegossen und getrocknet. Die Schichtdicke der oberen Folie B beträgt 3 mm.

Das Herstellungverfahren für die Bilayer-Struktur wird durch 2-stündiges Co-firing der Struktur bei 1500°C abgeschlossen. Die lineare Schwindung der Folie A beträgt 5%, diejenige der Folie B 4%.

Beispiel 4

Beispiel 3 wird wiederholt, mit der einzigen Ausnahme, daß anstelle von SiC Mullit (Teilchengröße 200 nm) als Sinterinhibitor eingesetzt wird.

Die lineare Schwindung der Folie A beträgt 5%, diejenige der Folie B 4%.

Beispiel 5

Beispiel 3 wird wiederholt, mit der einzigen Ausnahme, daß anstelle von SiC ZrO_2 (Degussa, Teilchengröße 50 nm) als Sinterinhibitor eingesetzt wird.

Die lineare Schwindung der Folie A beträgt 5%, diejenige der Folie B 4%.

Beispiel 6

In diesem Beispiel wird eine Bilayer-Struktur hergestellt. Dazu wird die Folie A über die Folie B gegossen und gemeinsam damit gesintert. Die Folie A besteht aus agglomeriertem Korund-Pulver; die Folie B besteht aus dispergiertem Pulver derselben Art. Die Verwendung einer einzigen Pulverart gewährleistet gleiches Schwindungsverhalten der zwei Folien.

Weiterhin bestehen keine Unterschiede im thermischen Ausdehnungskoeffizienten.

Herstellung der Folie A:

500 g γ-Al_2O_3 (Teilchengröße 40 - 50 nm, 0,1 Gew.-% MgO) werden in 500 g Wasser dispergiert. Vorhandene Agglomerate werden durch Ultraschall-Behandlung zerstört und die Suspension wird mittels organischer Dispergierhilfe (Polyacrylsäure, 1 Gew.-% bezogen auf das Pulver) stabilisiert. Dann wird die Suspension zur Herstellung eines Grünkörpers in Gipsformen gegossen.

Nach der Trocknung wird der Grünkörper bei 1000°C 30 Minuten lang calciniert. Das calcinierte Material wird in einer Kugelmühle zerkleinert und durch Sieben werden Fraktionen mit unterschiedlichen Teilchendurchmessern im Bereich von 10 - 500 µm abgetrennt.

Alternativ kann das Pulver wie folgt hergestellt werden:

500 g γ-Al_2O_3 (siehe oben) werden in 500 g einer wäßrigen Lösung, die 50 g PVA (Mowiol^R 26-88) enthält, dispergiert. Vorhandene Agglomerate werden durch Ultraschall-Behandlung zerstört und daraufhin werden 5 g Glutardialdehyd als Vernetzer zugegeben, worauf der pH-Wert durch Zugabe von HNO_3 auf 2 eingestellt wird.

Die resultierende Suspension wird zwecks Herstellung eines Grünkörpers in Gipsformen gegossen. Nach der Trocknung wird der resultierende Grünkörper in einer Kugelmühle zerkleinert und durch Sieben werden Fraktionen mit unterschiedlichen Teilchendurchmessern im Bereich von 10 - 500 µm abgetrennt.

100 g des agglomerierten Pulvers werden einer wäßrigen Bindemittel-Lösung (10 Gew.-% PVA Mowiol^R 26-88) zugegeben. Dies führt zu einem keramischen Schlicker mit 40 Gew.-% Feststoffgehalt. Das Pulver/Bindemittel-Verhältnis wird auf 5:1 eingestellt. Nach der Homogenisierung und Entgasung werden mit dem resultierenden Schlicker durch Foliengießen keramische Folien mit einer Dicke von 1 mm hergestellt.

Herstellung der Folie B:

Zur Herstellung der Folie B werden zunächst 80 Gew.-% γ-Al_2O_3 (Teilchengröße 40 - 50 nm) in Wasser dispergiert. Anschließend erfolgt die Homogenisierung mit Hilfe einer wäßrigen PVA-Lösung (Mowiol^R 4-86). Der Feststoffgehalt bezüglich Korund wird dabei auf 60 Gew.-% gesenkt. Die PVA-Lösung enthält 25 Gew.-% Bindemittel-Granulat.

Anschließend wird der Schlicker über Foliengießen und Trocknung zu einer Schicht mit einer Dicke von 20 µm verarbeitet.

Darauf wird die dünne Folie B auf die Substratfolie A laminiert und der so erhaltenen Grünkörper wird 2 Stunden lang bei 1550°C gesintert. Die lineare Schwindung beider Folien beträgt 30%. Das Resultat ist eine 14 µm dicke dichte Al_2O_3-Schicht auf einem 1 mm dicken porösen Träger.

PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur Herstellung von Verbundwerkstoffen, die mindestens eine schwindungsangepaßte keramische Werkstoff-Komponente umfassen, dadurch gekennzeichnet, daß das Ausgangsmaterial für die keramische(n) Werkstoff-Komponente(n), deren Schwindungsverhalten beim Sintern an die restliche(n) Werkstoff-Komponente(n) angepaßt werden soll, so ausgewählt wird, daß der Keramik-bildende Bestandteil desselben im wesentlichen besteht aus:

 (a) mindestens einem keramischen Pulver (i) mit Teilchen einer Größe von bis zu 500 nm;

 (b) mindestens einem keramischen Pulver (i) wie in (a) definiert in Mischung mit mindestens einem Pulver (ii) aus mindestens einer sinterinhibierenden Substanz mit einer Teilchengröße gleich oder kleiner derjenigen des Pulvers (i); oder

 (c) mindestens einem keramischen Pulver (i) wie in (a) definiert in Mischung mit mindestens einem keramischen Pulver (iii) mit einer Teilchengröße oberhalb derjenigen des eingesetzten Pulvers (i) und bis zu 500 µm.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die restliche(n) Werkstoff-Komponente(n) des Verbundwerkstoffes aus keramischen und/oder metallischen Werkstoffen und/oder aus Glas ausgewählt ist bzw. sind.

3. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die keramischen Werkstoffe von Metall(misch)oxiden und Carbiden, Nitriden, Boriden, Siliciden und Carbonitriden von Metallen und Nichtmetallen abgeleitet sind.

4. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Teilchengröße im keramischen Pulver (i) bis zu 300 nm und insbesondere bis zu 200 nm beträgt.

5. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eines der eingesetzten keramischen Pulver mit kurzkettigen organischen oder metallorganischen Verbindungen oberflächenmodifiziert ist.

6. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eines der keramischen Pulver zunächst in ein Agglomerat umgewandelt wird, das dann thermisch nachbehandelt wird, um die Sinteraktivität einzustellen.

7. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß im Verbundwerkstoff mindestens eine weitere keramische Werkstoff-Komponente vorliegt und das Keramik-bildende Ausgangsmaterial dafür ausgewählt ist aus einem Pulver (iii) wie in Anspruch 1 definiert, z.B. einem keramischen Pulver (iv), in dem Primärteilchen einer Größe von bis zu 500 nm, vorzugsweise bis zu 300 nm, in Form von Agglomeraten vorliegen.

8. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die chemische Zusammensetzung der eingesetzten Pulver (i), (iii) und (iv) die gleiche ist.

9. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Verbundwerkstoff eine aus keramischen Folien aufgebaute mehrschichtige Struktur aufweist.

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß der Verbundwerkstoff ein Gradientenwerkstoff ist.

11. Verfahren nach Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, daß der Verbundwerkstoff eine Metallkomponente umfaßt.

12. Verbundwerkstoffe, erhältlich nach dem Verfahren gemäß irgendeinem der Ansprüche 1 bis 11.

13. Verwendung der Verbundwerkstoffe nach Anspruch 12 als Filter bzw. Filter-Komponenten.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int...tional Application No
PCT/EP 96/01401

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 B32B18/00 C04B35/117 C04B35/488

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 B32B C04B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE,A,43 17 174 (ROBERT BOSCH GMBH) 24 November 1994 see column 2, line 22 - line 36 see column 2, line 61 - column 4, line 3 see column 4, line 32 - line 48; claims 1-5; example 1	1-4,7,9, 10,12,13
A	US,A,4 957 673 (CALIFORNIA INSTITUTE OF TECHNOLOGY) 18 September 1990 see claims 1-17	1-13
A	EP,A,0 426 546 (TOTO LTD.) 8 May 1991 see column 3, line 6 - column 6, line 13; claims 1-8; figure 3	1-13

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
16 July 1996	19. 08. 96

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+ 31-70) 340-3016	Luethe, H

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int. ...ional Application No
PCT/EP 96/01401

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
DE-A-4317174	24-11-94	WO-A-	9427819	08-12-94
		EP-A-	0651698	10-05-95
		JP-T-	7509416	19-10-95
US-A-4957673	18-09-90	US-A-	5057362	15-10-91
EP-A-426546	08-05-91	JP-A-	3143535	19-06-91
		CA-A-	2028692	27-04-91
		DE-D-	69009934	21-07-94
		DE-T-	69009934	22-09-94
		US-A-	5110470	05-05-92

Printed from Minesa 01/04/1998 14:13:07 Page 03